

⑤Int. Cl.⁵

G 02 F 1/1337

識別記号

5 2 5

庁内整理番号

8806-2K

④公開 平成4年(1992)5月15日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

④発明の名称 液晶表示素子

②特 願 平2-266121

②出 願 平2(1990)10月3日

⑦発明者 南 沢 寛 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内
 ⑦発明者 野 村 好 弘 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内
 ⑦発明者 木 村 陽 一 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内
 ⑦発明者 森 永 喬 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 日立化成工業株式会社内
 ⑦出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
 ⑦代 理 人 弁理士 若 林 邦 彦
 最終頁に続く

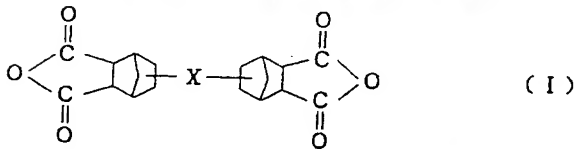
明 細 書

1. 発明の名称

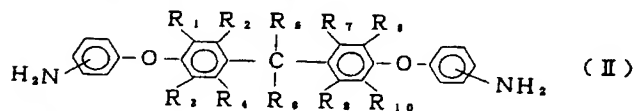
液晶表示素子

2. 特許請求の範囲

1. 液晶表示素子の配向制御膜が、一般式(I)



(式中、XはS又はSO₂を示す)で表されるエキソ型二酸無水物と一般式(II)



(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、及びR₁₀はそれぞれ独立して水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンを表し、R₁₁及びR₁₂は水素、低級アルキル基、ハロゲン又はハロゲン化アルキル基を表し、R₁～R₁₀の中に少なくとも1原子のフッ素を有する)で表されるジア

ミンを反応させて得られるポリイミド重合体含有してなる液晶表示素子。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、特定の配向制御膜からなる視覚特性や応答性に優れた液晶表示素子に関する。

〔従来の技術〕

従来のツイストネマチック(TN)モードの液晶素子においては、2枚の電極基板間で約90度ねじって配置した配向膜で液晶分子を規制している。この配向膜としては、酸化珪素等の斜方蒸着膜あるいはポリイミド、ポリアミド等の高分子膜が主に用いられている。しかし、このTNモードでは時分割特性を飛躍的に向上させることは難しく、今後、大容量のディスプレイを得ることは期待できない。

一方、近年になり液晶分子を270度ねじって配向させる超ねじれ複屈折効果(Super twisted birefringence effect)(T. J. Scheffer and J. Nehring, Appl. Phys. Lett., 45 (10)、

1021(1984))を利用した液晶素子が従来のTNモードに比べてコントラスト、視覚特性が優れているために液晶素子の新たな応用分野を開くものとして期待されている。これに用いる配向膜としては、従来、TNモードで使用していた配向膜よりもプレチルトを高くすることが要求され、現在では酸化珪素等の斜方蒸着膜やポリイミド膜(特開昭62-87939号公報)が用いられている。

〔発明が解決しようとする課題〕

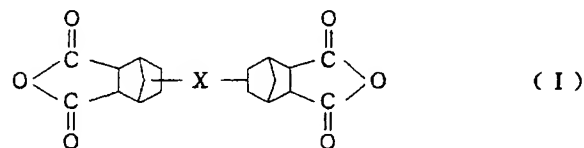
しかし、酸化珪素等の斜方蒸着膜は液晶に対して選択性があるばかりか、組立て時の高温加熱により配向ムラが生じ、歩留りが低下して生産性を悪くする。また、最近の傾向である大型化、カラー化に適さない。一方、ポリイミド膜は硬化条件によるプレチルト角の安定性が悪いばかりか、高温で硬化するためにカラー化に適さない。

本発明は、上記従来技術の欠点を解消し、歩留りを低下することなく、コントラスト及び視覚特性に優れ、大型化、カラー化に好適な液晶表示素

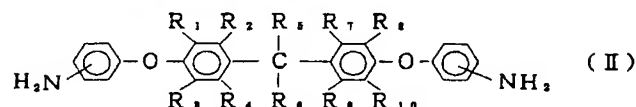
子を提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、液晶表示素子の配向制御膜が一般式(I)



〔式中、XはS又はSO₂を示す〕で表されるエキソ型二酸無水物と一般式(II)



〔式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₇、R₈及びR₅はそれぞれ独立して水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンを表し、R₆及びR₉は水素、低級アルキル基、ハロゲン又はハロゲン化アルキル基を表し、R₁～R₉の中に少なくとも1原子のフッ素を有する〕で表されるジアミンを反応させて得られるポリイミド重合体を含む

有してなる液晶表示素子に関する。

上記ポリイミド重合体は、液晶及び水に不溶性又は難溶性であり、この重合体を特定の溶剤に溶解し、これを酸化インジウム等の透明導電膜を有する基板に塗布し、低温(100～200℃)で加熱乾燥した後、ラビングすることにより配向制御膜を得る。このようにして作成した2枚の基板の配向制御膜を200～290度ねじった位置に平行に配置し、その間に液晶を封入させることにより、満足した特性を有する液晶素子を完成することができる。また、液晶の配向性を安定させるために封入後、液晶素子を常法によりアニールすることも可能であり、これによりさらに満足した特性を有する液晶表示素子得られる。

基板材料としては、ガラスだけではなく、低温で成膜できることから、ポリエチレンテレフタレートやポリエーテルスルホン等の市販の樹脂フィルムを使うことも可能であり、カラー化のためのカラーフィルター付きの基板を使うことも可能である。本発明においては、基板に特定のポリイミ

ド重合体ワニスを塗布した後、単に溶剤を蒸発乾燥させればよいために、低温かつ短時間で配向制御膜が得られる。例えば、形成する膜厚は200～300000Å、好ましくは400～2000Å程度で、非常に薄いために使用溶剤の沸点以下でも十分に乾燥可能である。従って、従来の基板(主にガラス板)に酸化珪素等からなる薄膜を斜方蒸着する方式又はアミド酸タイプのポリイミド膜を形成する方式に比べて、極めて容易に安価な液晶表示素子を得ることができる。

次に上記ポリイミド重合体について説明する。

一般式(I)で表される化合物としては、ビス(エキソ-ビシクロ〔2, 2, 1〕ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物)サルファイド(以下、エキソ-HAC-Sと略す)とビス(エキソ-ビシクロ〔2, 2, 1〕ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物)スルホン(以下、エキソ-HAC-SO₂と略す)がある。エキソ-HAC-Sは、エキソ-ビシクロ〔2, 2, 1〕ヘプテン-5)-2, 3-ジカルボン酸無水物をラジカル

開始剤の存在下で硫化水素と反応させることによって合成することができる。エキソ-HAC-SO₂は、例えば、特開昭48-92354号公報に記載されているように、エキソ-HAC-Sを適当な溶媒に懸濁させ、これを過酸化水素などの酸化剤と反応させることにより合成することができる。

本発明において、二酸無水物としては、一般式(I)で表される前述した物質を必須とするが、極性溶媒中で分子量(還元粘度)0.3dl/g以上のポリイミド重合体が得られる範囲内で一部変性剤として、ビス(エンドービスクロ〔2, 2, 1〕ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物)サルファイド(以下、エンドーHAC-Sと略す)、ビス(エンドービスクロ〔2, 2, 1〕ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物)スルホン(以下、エンドーHAC-SO₂と略す)、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などの他の二無水物を併用することができる。これら変性剤の使用範囲は、二酸無水物総量

に対して50モル%以下、好ましくは30モル%以下である。

一般式(II)で表される化合物としては、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-フルオロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-エチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3, 5-ジクロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3, 5-ジブromo-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3, 5-ジメトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-メチル-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-クロロ-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-ブromo-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-フルオロ-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-エチル-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオ

キシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-プロピル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-イソプロピル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-sec-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-メトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-エトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオ

ロ-2, 2-ビス〔3, 5-ジクロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3, 5-ジブromo-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3, 5-ジメトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-メチル-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-クロロ-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-ブromo-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-フルオロ-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-エチル-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオ

ル) プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-プロピル-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-イソプロピル-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-ブチル-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-sec-ブチル-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-メトキシ-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3-エトキシ-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3, 5-ジメチル-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2,

2-ビス〔3, 5-ジクロロ-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3, 5-ジプロモ-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3, 5-ジメトキシ-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕エタン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕エタン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス〔3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕エタン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス〔3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕エタン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス〔3-プロモ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕エタン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス〔3-フルオロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕エタン

1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス〔3-エチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕エタン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス〔3-プロピル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕エタン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス〔3-イソプロピル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕エタン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス〔3-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕エタン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス〔3-sec-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕エタン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス〔3-メトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕エタン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス〔3-エトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕エタン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス〔3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕エタン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス〔3, 5-ジクロロ-4-(4-アミノフェノ

キシ) フェニル) エタン、 1, 1, 1-トリフル
 オロ-2, 2-ビス〔3, 5-ジブromo-4-
 (4-アミノフェノキシ) フェニル) エタン、 1,
 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス〔3, 5-
 ジメトキシ-4-(4-アミノフェノキシ) フェ
 ニル) エタン、 1, 1, 1-トリフルオロ-2,
 2-ビス〔3-メチル-4-(3-アミノフェノ
 キシ) フェニル) エタン、 1, 1, 1-トリフル
 オロ-2, 2-ビス〔3-クロロ-4-(3-ア
 ミノフェノキシ) フェニル) エタン、 1, 1, 1-
 トリフルオロ-2, 2-ビス〔3-ブromo-4-
 (3-アミノフェノキシ) フェニル) エタン、
 1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス〔3-
 フルオロ-4-(3-アミノフェノキシ) フェニ
 ル) エタン、 1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-
 ビス〔3-エチル-4-(3-アミノフェノキシ)
 フェニル) エタン、 1, 1, 1-トリフルオ
 ロ-2, 2-ビス〔3-プロピル-4-(3-ア
 ミノフェノキシ) フェニル) エタン、 1, 1, 1-
 トリフルオロ-2, 2-ビス〔3-イソプロピ

ル-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)エタン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス〔3-ブチル-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)エタン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス〔3-sec-ブチル-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)エタン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス〔3-メトキシ-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)エタン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス〔3-エトキシ-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)エタン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス〔3, 5-ジメチル-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)エタン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス〔3, 5-ジクロロ-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)エタン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス〔3, 5-ジブromo-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)エタン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス〔3, 5-ジメトキシ-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)エタン、ビス〔4-(4-

-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3-ブromo-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3-フルオロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3-エチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3-プロピル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3-イソプロピル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3-sec-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3-メトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3-エトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス

〔3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3, 5-ジクロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3, 5-ジブromo-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3, 5-ジメトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3-メチル-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3-クロロ-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3-ブromo-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3-フルオロ-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3-エチル-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3-プロピル-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3-イソプロピル-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3-ブチル-4-(3-アミノフ

エノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3-sec-ブチル-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3-メトキシ-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3-エトキシ-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3, 5-ジメチル-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3, 5-ジクロロ-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3, 5-ジブromo-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、ビス〔3, 5-ジメトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ジフルオロメタン、1, 1, 1, 3, 3, 4, 4, 4-オクタフルオロ-2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ブタンが代表的である。必要に応じて上記のジアミンの混合物を用いることもできる。

ジアミン中の必須成分である一般式(Ⅱ)で表される芳香族ジアミンの使用量は、ジアミンの総

量を基準として15モル%以上であることが好ましい。

必須成分である一般式(Ⅱ)で表される芳香族ジアミン以外に、他の芳香族ジアミンを併用してもよい。他の芳香族ジアミンとしては、例えば、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、2,2-(4,4'-ジアミノジフェニル)プロパン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1,5-ジアミノナフタリン、4,4'-ジアミノナフタリン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、*m*-トルエンジアミン、*p*-トルエンジアミン、3,4'-ジアミノベンズアニリド、1,4-ジアミノナフタリン、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニル、ベンジジン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、4,4'-ジアミノジフェニル-N-フェニルアミン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニル

エチルシラン、4,4'-ジアミノジフェニルシラン、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。

他の芳香族ジアミンの使用量は、耐溶剤性及び着色性の点からは、好ましくは50モル%以下、特に好ましくは30モル%以下(ジアミンの総量を基準とする)である。

また、公知の脂肪族ジアミン、例えばピペラジン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、*p*-キシリレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、4,4'-ジメチルヘプタメチレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、2,11-ジアミノドデカン、1,12-ジアミノオクタデカン等を前記一般式(Ⅱ)で表される芳香族ジアミンと併用することができる。上記脂肪族ジアミンの使用量は、好ましくは50モル%以下(ジアミンの総量を基準とする)である。

さらに、基材との密着性を向上させるために公知のシリコン基の導入されたジアミン、例えば、1,3-ビス(アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(アミノプロピル)テトラフェニルジシロキサン、1,3-ビス(アミノプロピル)ヘキサメチルトリシロキサンなどを前記一般式(Ⅱ)で表される芳香族ジアミンと併用することができる。しかし、これらの配合量を増すにしたがって耐熱性は次第に低下するので、本発明の目的を損なわないようにその配合量を設定すべきであり、好ましくは30モル%以下、特に好ましくは10モル%以下(ジアミンの総量を基準とする)である。

本発明に用いるポリイミド重合体を得るための、二酸無水物とジアミンの反応は、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、*N*-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホリックトリアミド等の非プロトン性極性溶媒中で、好ましくは室温～210℃、特に好ましくは160～200℃の温度で行われる。この反応は、脱水閉環反応を伴う

ので、高分子量ポリイミドを得るためには脱水剤を添加して行うと好都合である。脱水剤としては、五価のリン酸、若しくは有機リン酸が効果的であり、反応によって発生する水を系外に効率よく留出させるために、窒素ガスなどの不活性ガスを吹込みながら反応を行う。この反応において、初期に0～100℃で数十分から数日間、次いで40～180℃(特に好ましくは40～200℃)で数十分から数日間反応させる方法によって合成することができ、この場合、後段の反応においてイミド化を促進させるために無水酢酸及びピリジンが存在させることが好ましい。

本発明に用いるポリイミド重合体の製造は、次の方法によって行うこともできる。すなわち、二酸無水物とジアミンとを*N*-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド等の極性有機溶剤中で0～100℃、好ましくは0～60℃の範囲で反応させることによってポリアミド酸誘導体を製造し、従来より用いられている脱水環化法により、本発明に用いるポリイミド重合体を製造することでも

きる。

脱水環化法としては、(1) 一度重合体を単離した後、熱により環化する方法、(2) 溶液状態で熱により環化する方法、(3) 溶液状態で化学的脱水剤により環化する方法などがある。(1)の方法についてはマクロモレキュラー・シンセシス(Macromolecular synthesis) コレクティブボリューム、第1巻、第295頁(1977年)に詳しく記載されており、加熱温度は、150～350℃とすればよい。(2)の方法においては80～400℃、好ましくは100～250℃に溶液を加熱することによって行われる。このとき、ベンゼン、トルエン、キシレンのような水と共沸する溶媒を併用することが好ましい。また、(3)の方法では、化学的脱水剤の存在下に0～120℃、好ましくは10～80℃で反応を行う。化学的脱水剤としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸等の酸無水物などがあり、このとき、環化反応を促進する物質としてピリジン等を併用することが好ましい。

いることができる。例えば、上記溶剤を単独で用いるよりも、セロソルブ類、トルエン及びキシレン等を適量混合した混合溶剤の方が良好な膜が得られる場合があり、上記以外でも混合可能なものであれば、特に制限はない。なお、本発明においては、成膜性等の改良のために、他の重合体を併用することができる。

また、基板との密着性を強めるために、市販のカップリング剤、例えば、シラン系、チタネート系等のカップリング剤を使用することができる。

本発明によれば、本発明に使用するポリイミド重合体を特定の溶剤に溶解し、これを酸化インジウム等の透明導電性膜を有する基板に塗布し、乾燥した後、ラビングし、液晶配向膜とされる。前記乾燥は、通常100～300℃で行う。形成する膜厚は、100～30000Å、好ましくは100～2000Åである。液晶配向膜と液晶間のプレチルト角は、従来の高分子ポリイミド被膜やポリアミド被膜では2～3°であったが、本発明におけるポリイミド重合体被膜を液晶配向膜と

合成時の不揮発分の濃度は、50重量%以下が好ましく、15～30重量%であることが特に好ましい。濃度が高すぎると合成系の攪拌が困難となり、低濃度では溶媒使用量が大きくなり、不経済である。しかし、このようにして得られるポリイミド重合体は、前述した極性溶媒に可溶なため合成系の粘度上昇に見合った攪拌が可能のように設備を整えれば高濃度合成も可能である。

前期ジアミンと二酸無水物の配合割合は、好ましくは前者1当量に対して後者0.8～1.2当量の範囲に設定される。上記範囲を外れると、高分子量のものが得られなくなる傾向がある。特に好ましくは前者のジアミン1当量に対して後者の二酸無水物が0.9～1.1当量の範囲である。

液晶配向膜用の溶剤としては、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン及びシクロヘキサノン等の単独又はこれらの混合溶剤、さらに、前記ポリイミド重合体を溶解しうる他の溶剤を混合したものを

して用いた場合には、プレチルト角は3°以上となり、超ねじれ複屈折効果を利用した液晶表示素子に特に適している。

〔実施例〕

次に、実施例に基づいて本発明を詳述するが、本発明はこれに限定されるものではない。

なお、液晶表示素子の配向性の評価には、ギャップが10μmのTNセル(90°ツイスト)を使用し、偏光顕微鏡による目視判定を行い、ドメイン又はマイクロドメインが観察される不良配向のものは×、ドメイン又はマイクロドメインが認められない配向が良好なものは○とした。また、プレチルト角の測定にはギャップが25μmの平行セルを使用し、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス(Journal of Applied Physics)、第9巻(1980)、No.10、第2013～4頁に記載されている方法により測定した。

実施例1

温度計、攪拌機、窒素導入管、水分定量器及び冷却器を取り付けた四つ口フラスコに、1, 1,

1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン518g(1.0モル)及びN-メチルピロリドン1843gを入れ、窒素を通し攪拌しながら溶解した。室温で攪拌を続けながらエキソ-HAC-SO₂396g(1.0モル)を添加した。室温で4時間反応を行い、ポリアミド酸を合成し、次に温度を上げて180℃で4時間、205℃で2時間閉環脱水反応を行った。得られた反応液を大量のメタノール中に投入し、沈殿物を分別し、減圧乾燥してポリイミド重合体を得た。この重合体の還元粘度(η_{sp}/c) (ジメチルホルムアミド0.2重量%溶液、30℃で測定、以下同様)は0.8dl/gであった。

この重合体3gをN-メチルピロリドンとブチルセロソルブアセテートの6:4混合物97gに溶解し、さらにγ-アミノプロピルトリエトキシシラン0.3gを添加して3重量%ワニスを作製した。

こうして得た重合体ワニスを十分に洗浄した透

明導電性膜を有するガラス板上にスピナーを用いて2500rpmで均一に塗布した後、180℃で30分間乾燥して溶剤を蒸発させ、膜厚820Åの膜を形成した。この膜をフェルトで一定方向にラビングし、これを用いて液晶セルを作製(液晶はメルク社製ZLI-1132を使用)し、素子評価を行った。その結果を後記の表に示した。

実施例2

温度計、攪拌機、窒素導入管、水分定量器及び冷却器を取り付けた四つ口フラスコに、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン466g(0.9モル)、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン24.8g(0.1モル)及びN-メチルピロリドン1843gを入れ、窒素を通し攪拌しながら溶解した。室温で攪拌を続けながらエキソ-HAC-SO₂396g(1.0モル)を添加した。室温で4時間反応を行い、ポリアミド酸を合成し、次に温度を上げて180℃で4時間、205℃で2時

間閉環脱水反応を行った。得られた反応液を大量のメタノール中に投入し、沈殿物を分別し、減圧乾燥してポリイミド重合体を得た。この重合体の還元粘度(η_{sp}/c)は0.7dl/gであった。

この重合体3gをN-メチルピロリドンとブチルセロソルブアセテートの7:3混合物97gに溶解して3重量%ワニスを作製した。

こうして得た重合体ワニスを十分に洗浄した透明導電性膜を有するガラス板上にスピナーを用いて2500rpmで均一に塗布した後、180℃で30分間乾燥して溶剤を蒸発させ、膜厚780Åの膜を形成した。この膜をフェルトで一定方向にラビングし、これを用いて液晶セルを作製(液晶はメルク社製ZLI-1132を使用)し、素子評価を行った。その結果を後記の表に示した。

実施例3

温度計、攪拌機、窒素導入管、水分定量器及び冷却器を取り付けた四つ口フラスコに、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロ

パン518g(1.0モル)及びN-メチルピロリドン1843gを入れ、窒素を通し攪拌しながら溶解した。室温で攪拌を続けながらエキソ-HAC-SO₂364g(1.0モル)を添加した。室温で4時間反応を行い、ポリアミド酸を合成し、次に温度を上げて180℃で4時間、205℃で2時間閉環脱水反応を行った。得られた反応液を大量のメタノール中に投入し、沈殿物を分別し、減圧乾燥してポリイミド重合体を得た。この重合体の還元粘度(η_{sp}/c)は0.7dl/gであった。

この重合体3gをN, N-ジメチルアセトアミド97gに溶解し、さらにγ-クリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.3gを添加して3重量%ワニスを作製した。

こうして得た重合体ワニスを十分に洗浄した透明導電性膜を有するガラス板上にスピナーを用いて2000rpmで均一に塗布した後、180℃で30分間乾燥して溶剤を蒸発させ、膜厚750Åの膜を形成した。この膜をフェルトで一定方向にラビングし、これを用いて液晶セルを作製(液

晶はメルク社製ZLI-1132を使用)し、素子評価を行った。その結果を後記の表に示した。

比較例

温度計、攪拌機、窒素導入管、水分定量器及び冷却器を取り付けた四つ口フラスコに、2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン410g(1.0モル)及びN-メチルピロリドン1843gを入れ、窒素を通し攪拌しながら溶解した。室温で攪拌を続けながらエキソ-HAC-SO₂ 396g(1.0モル)を添加した。室温で4時間反応を行い、ポリアミド酸を合成し、次に温度を上げて180℃で4時間、205℃で2時間閉環脱水反応を行った。得られた反応液を大量のメタノール中に投入し、沈殿物を分別し、減圧乾燥してポリアミド重合体を得た。この重合体の還元粘度(η_{sp}/c)は1.0 dl/gであった。

この重合体3gをN-メチルピロリドンとブチルセロソルブアセテートの6:4混合物97gに溶解し、さらに7-アミノプロピルトリエトキシシラン0.3gを添加して3重量%ワニスを作製し

た。

こうして得た重合体ワニスを十分に洗浄した透明導電性膜を有するガラス板上にスピナーを用いて2500rpmで均一に塗布した後、180℃で30分間乾燥して溶剤を蒸発させ、膜厚850Åの膜を形成した。この膜をフェルトで一定方向にラビングし、これを用いて液晶セルを作製(液晶はメルク社製ZLI-1132を使用)し、素子評価を行った。その結果を下記の表に示した。

評価項目 No.	配向性	プレチルト角
実施例1	○	4.4°
実施例2	○	4.2°
実施例3	○	4.3°
比較例	○	2.0°

〔発明の効果〕

本発明により特定のポリアミド重合体を配向制御膜に用いることにより、歩留りを低下することなくコントラスト及び視覚特性の優れた液晶表示

素子を得ることができる。本発明の液晶表示素子は、大型化、カラー化に好適である。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦

第 1 頁の続き

⑦発 明 者 花 房 和 人 静岡県富士市宮下324番地 ポリプラスチック宮下アパート112号